

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-285730

(43)Date of publication of application : 13.10.2000

(51)Int.Cl.

H01B 1/20
C08G 75/23
C09J 7/00
C09J 9/02
C09J163/00
C09J181/06
C09J201/00
H01L 23/14
H05K 1/18
H05K 3/32

(21)Application number : 11-091614

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 31.03.1999

(72)Inventor : OTA SATORU
WATANABE ITSUO
NAGAI AKIRA
TAKEMURA KENZO

(54) CIRCUIT BOARD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a circuit board which uses an adhesive having a low hygroscopic property and high heat resistance.

SOLUTION: A first circuit member having a first connecting terminal and a second circuit member having a second connecting terminal are arranged with first and second connecting terminals facing each other, and an adhesive is provided between the first and second connecting terminals arranged face to face and is heated and pressed to electrically connect the oppositely arranged first and second connecting terminals together in this circuit board. The adhesive contains at least a three-dimensional cross-linking resin and a thermoplastic resin having the water absorption coefficient of 0.05-0.25 wt.% and the glass transition temperature of 110-160° C. The thermoplastic resin is a special polysulfone resin and preferably dissolved in an aromatic hydrocarbon solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-285730
(P2000-285730A)

(43) 公開日 平成12年10月13日 (2000. 10. 13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 B 1/20		H 0 1 B 1/20	B 4 J 0 0 4
C 0 8 G 75/23		C 0 8 G 75/23	4 J 0 3 0
C 0 9 J 7/00		C 0 9 J 7/00	4 J 0 4 0
	9/02	9/02	5 E 3 1 9
	163/00	163/00	5 E 3 3 6
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-91614

(22) 出願日 平成11年3月31日 (1999. 3. 31)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 大田 悟

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社筑波開発研究所内

(72) 発明者 渡辺 伊津夫

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社筑波開発研究所内

(74) 代理人 100071559

弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 回路板

(57) 【要約】

【課題】 低吸湿性で高耐熱性の接着剤を用いた回路板を提供する。

【解決手段】 第一の接続端子を有する第一の回路部材と第二の接続端子を有する第二の回路部材とを、第一の接続端子と第二の接続端子を対向して配置し、前記対向配置した第一の接続端子と第二の接続端子の間に接着剤を介在させ、加熱加圧して前記対向配置した第一の接続端子と第二の接続端子を電気的に接続させた回路板であって、前記接着剤が、少なくとも三次元架橋性樹脂及び吸水率0.05～0.25重量%かつガラス転移温度110～160℃の熱可塑性樹脂を含む接着剤であることを特徴とする回路板。熱可塑性樹脂が特殊なポリスルホン樹脂であり、芳香族炭化水素系溶剤に溶解すると好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 第一の接続端子を有する第一の回路部材と第二の接続端子を有する第二の回路部材とを、第一の接続端子と第二の接続端子を対向して配置し、前記対向配置した第一の接続端子と第二の接続端子の間に接着剤を介在させ、加熱加圧して前記対向配置した第一の接続端子と第二の接続端子を電氣的に接続させた回路板であって、前記接着剤が、少なくとも三次元架橋性樹脂及び*



(ここでR₁は水素原子または炭素数1~2のアルキル基であり、R₂は炭素数4~13の直鎖状または分岐したアルキル基であり、nは5~750の整数である。)

【請求項3】 熱可塑性樹脂が芳香族炭化水素系溶剤に溶解するものであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の回路板。

【請求項4】 三次元架橋性樹脂が少なくともエポキシ系樹脂であり、潜在性硬化剤を含有するものである請求項1もしくは請求項3のいずれかに記載の回路板。

【請求項5】 接着剤が少なくとも芳香族炭化水素系溶剤に溶解するポリスルホン樹脂を含み、エポキシ系樹脂、潜在性硬化剤、ラジカル重合物質、照射または加熱により遊離ラジカルを発生する硬化剤の組合せを含むことを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の回路板。

【請求項6】 接着剤がフィルム状であることを特徴とする請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の回路板。

【請求項7】 接着剤に0.1~20体積%の導電粒子が分散されていることを特徴とする請求項1ないし請求項6のいずれかに記載の回路板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えばフリップチップ実装方式により半導体チップを基板と接着剤で接着固定すると共に両者の電極同士を電氣的に接続する回路板に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、半導体分野ではエポキシ樹脂などの有機材料が多く使われている。封止材の分野では、封止システムの90%以上が樹脂封止システムに置き換わっている。封止材はエポキシ樹脂、硬化剤、各種添加剤、無機充填剤などによって構成される複合材料であり、エポキシ樹脂としてはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂が多く使用されている。しかし、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂は低吸水性、低弾性率といった特性において満足する要求特性を有していないため、表面実装方式への対応が困難である。そのため、これに代わる新規高性能エポキシ樹脂が多く提案され実用化に至

*吸水率0.05~0.25重量%かつガラス転移温度110~160℃の熱可塑性樹脂を含む接着剤であることを特徴とする回路板。

【請求項2】 請求項1に記載の接着剤の熱可塑性樹脂が下記一般式(I)で示されるポリスルホン樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の回路板。

【化1】

っている。また、ダイボンディング用導電性接着剤として、エポキシ樹脂に銀粉を混練した、銀ペーストが多く使用されている。しかし、半導体素子の配線基板への装着方法が表面実装法に移行するに従い、銀ペーストに対する耐はんだフロー性向上の要求が強まっている。この問題を解決するために、硬化後のダイボンディング用接着剤層のボイド、ピール強度、吸水率、弾性率等の改善がなされている。半導体実装分野では、低コスト化・高精細化に対応した新しい実装形態としてICチップを直接プリント基板やフレキシブル配線板に搭載するフリップチップ実装が注目されている。フリップチップ実装方式としては、チップの端子にはんだバンプを設け、はんだ接続を行う方式や導電性接着剤を介して電氣的接続を行う方式が知られている。これらの方式では、接続するチップと基板の熱膨張係数差に基づくストレスが、各種環境に曝した場合、接続界面で発生し接続信頼性が低下するという問題がある。このため、接続界面のストレスを緩和する目的で一般にエポキシ樹脂系のアンダフィル材をチップ/基板の間隙に注入する方式が検討されている。しかし、このアンダフィル注入工程は、プロセスを煩雑化し、生産性、コストの面で不利になるという問題がある。このような問題を解決すべく最近では、異方導電性と封止機能を有する異方導電性接着剤を用いたフリップチップ実装が、プロセス簡易性という観点から注目されている。

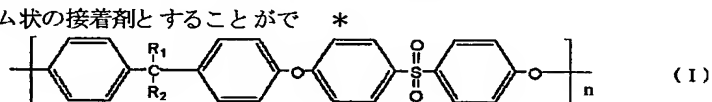
【0003】

【発明が解決しようとする課題】チップを異方導電性接着剤を介して基板に搭載する場合、吸湿条件下では接着剤とチップまたは接着剤と基板界面の接着力が低下し、さらに、温度サイクル条件下ではチップと基板の熱膨張係数差に基づくストレスが接続部において生じることによって、熱衝撃試験、PCT試験、高温高湿試験等の信頼性試験を行うと接続抵抗の増大や接着剤の剥離が生じるという問題がある。また、半導体パッケージでは高温高湿試験で吸湿させた後に耐はんだフロー温度試験を行うため、接着剤中に吸湿された水分が急激に膨張することによって接続抵抗の増大や接着剤の剥離が生じるという問題がある。一般に、エポキシ樹脂の内部応力を緩和し強靱化を図る目的で、液状ゴムや架橋ゴム及びコア

シェル型のゴム粒子を分散させる技術が知られている。しかしながら、エポキシ樹脂中にゴムを分散させた硬化物はエポキシ樹脂単体の硬化物に対して軟化点温度（又はガラス転移温度、以下 T_g と記す）が低下することが知られており、高耐熱性が要求される分野では信頼性を低下させる原因となる。一方、ゴム分散系で T_g を向上させるべくエポキシ樹脂の架橋密度を増加させることは、ゴム分散の効果を低下させ、硬化物の脆さを増加させると共に、吸水率を増加させ、信頼性を低下させる原因となる。また、 T_g を低下させずにエポキシ樹脂を強

10 硬化させる方法として、エンジニアリングプラスチックとして知られる高耐熱性の熱可塑性樹脂との配合が知られているが、一般に、これらのエンジニアリングプラスチックは溶剤に対する溶解性に乏しい為、エポキシ樹脂との配合は粉体の練り込みによるものであり、エンジニアリングプラスチックの微細な粉体を形成することが困難であること、また、その均一分散が困難であり場所により物性が異なり均一性に乏しくなるなどの接着剤用途への展開は不適當である。本発明は、低吸湿性で高耐熱性の接着剤を用いた回路板を提供するものであり、用い

20 る熱可塑性樹脂が低吸水性で、炭化水素系溶剤に溶解しワニスの状態からフィルム状の接着剤とすることがで



（ここで R_1 は水素原子または炭素数1～2のアルキル基であり、 R_2 は炭素数4～13の直鎖状または分岐したアルキル基であり、 n は5～750の整数である。）

【0006】さらに、本発明は、前記熱可塑性樹脂が芳香族炭化水素系溶剤に溶解するものであると好ましい回路板である。また、前記三次元架橋性樹脂が少なくともエポキシ系樹脂であり、潜在性硬化剤を含有しているものが好ましい回路板である。さらに、本発明は、接着剤が少なくとも芳香族炭化水素系溶剤に溶解するポリスルホン樹脂を含み、エポキシ系樹脂、潜在性硬化剤、ラジカル重合物質、光照射または加熱により遊離ラジカルを発生する硬化剤の組合せを含むと好ましい回路板である。この組合せとして、エポキシ系樹脂と潜在性硬化剤の組合せ、エポキシ系樹脂と光照射または加熱により遊離ラジカルを発生する硬化剤の組合せ、ラジカル重合物質と潜在性硬化剤の組合せ、ラジカル重合物質と光照射または加熱により遊離ラジカルを発生する硬化剤の組合せ、エポキシ系樹脂とラジカル重合物質と潜在性硬化剤の組合せ、エポキシ系樹脂とラジカル重合物質と光照射または加熱により遊離ラジカルを発生する硬化剤の組合せ、エポキシ系樹脂と潜在性硬化剤とラジカル重合物質と光照射または加熱により遊離ラジカルを発生する硬化剤の組合せ等が挙げられる。また、本発明は、接着剤がフィルム状であると好ましい回路板である。そして、接着剤に0.1～20体積%の導電粒子が分散されている

30

40

50

*き、 T_g が高く三次元架橋性樹脂に均一に混合ないし分散できる接着剤を適用することにより接続部での接続抵抗の増大や接着剤の剥離がなく、接続信頼性が大幅に向上する回路板を提供することを課題とした。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の回路板は、第一の接続端子を有する第一の回路部材と、第二の接続端子を有する第二の回路部材とを、第一の接続端子と第二の接続端子を対向して配置し、前記対向配置した第一の接続端子と第二の接続端子の間に接着剤を介在させ、加熱加圧して前記対向配置した第一の接続端子と第二の接続端子を電氣的に接続させた回路板であって、前記接着剤が、少なくとも三次元架橋性樹脂及び吸水率0.05～0.25重量%かつガラス転移温度110℃～160℃の熱可塑性樹脂を含む接着剤であることを特徴とする。また、本発明は、吸水率0.05～0.25重量%かつガラス転移温度110℃～160℃の熱可塑性樹脂が下記一般式（I）で示されるポリスルホン樹脂であると好ましい回路板である。

【0005】

【化2】

と好ましい回路板である。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる回路部材として半導体チップ、プリント基板、ポリイミドやポリエステルを基材としたフレキシブル配線板が挙げられる。半導体チップや基板の電極パッド上には、めっきで形成されるバンプや金ワイヤの先端をトーチ等により溶融させ、金ボールを形成し、このボールを電極パッド上に圧着した後、ワイヤを切断して得られるワイヤバンプなどの突起電極を設け、接続端子として用いることができる。

【0008】本発明に用いられる接着剤中の熱可塑性樹脂は、吸水率0.05～0.25重量%かつガラス転移温度110℃～160℃のものが用いられ、一般式（I）で示され、芳香族炭化水素系溶剤に溶解するポリスルホン樹脂が使用される。

【0009】前記したポリスルホン樹脂は、例えば、ビスフェノール化合物とビス（4-ハロゲン化フェニル）スルホンから合成することができる。ビスフェノール化合物としては、1,1-（4,4'-ジヒドロキシジフェニル）-3-メチルブタン（一般式（I）中、 R_1 は水素原子、 R_2 は炭素数4の分岐したアルキル基）、2,2-（4,4'-ジヒドロキシジフェニル）-4-メチルペンタン（ R_1 は炭素数1のアルキル基、 R_2 は炭素数4の分岐したアルキル基）、1,1-（4,4'-

ジヒドロキシジフェニル) -3-エチルヘキサン(R_1 は水素原子、 R_2 は炭素数7の分岐したアルキル基)、3,3-(4,4'-ジヒドロキシジフェニル)ペンタン(R_1 は炭素数2のアルキル基、 R_2 は炭素数2のアルキル基)、2,2-(4,4'-ジヒドロキシジフェニル)ヘプタン(R_1 は炭素数1のアルキル基、 R_2 は炭素数5の直鎖状アルキル基)、1,1-(4,4'-ジヒドロキシジフェニル)ヘプタン(R_1 は水素原子、 R_2 は炭素数6の直鎖状アルキル基)、2,2-(4,4'-ジヒドロキシジフェニル)オクタン(R_1 は炭素数1のアルキル基、 R_2 は炭素数6の直鎖状アルキル基)、1,1-(4,4'-ジヒドロキシジフェニル)オクタン(R_1 は炭素数1のアルキル基、 R_2 は炭素数6の直鎖状アルキル基)、2,2-(4,4'-ジヒドロキシジフェニル)ノナン(R_1 は炭素数1のアルキル基、 R_2 は炭素数7の直鎖状アルキル基)、1,1-(4,4'-ジヒドロキシジフェニル)ノナン(R_1 は炭素数1のアルキル基、 R_2 は炭素数8の直鎖状アルキル基)、2,2-(4,4'-ジヒドロキシジフェニル)デカン(R_1 は炭素数1のアルキル基、 R_2 は炭素数8の直鎖状アルキル基)、1,1-(4,4'-ジヒドロキシジフェニル)デカン(R_1 は水素原子、 R_2 は炭素数9の直鎖状アルキル基)、2,2-(4,4'-ジヒドロキシジフェニル)ウンデカン(R_1 は炭素数1のアルキル基、 R_2 は炭素数9の直鎖状アルキル基)、1,1-(4,4'-ジヒドロキシジフェニル)ウンデカン(R_1 は水素原子、 R_2 は炭素数10の直鎖状アルキル基)、2,2-(4,4'-ジヒドロキシジフェニル)ドデカン(R_1 は炭素数1のアルキル基、 R_2 は炭素数10の直鎖状アルキル基)、1,1-(4,4'-ジヒドロキシジフェニル)ドデカン(R_1 は水素原子、 R_2 は炭素数11の直鎖状アルキル基)、2,2-(4,4'-ジヒドロキシジフェニル)トリデカン(R_1 は炭素数1のアルキル基、 R_2 は炭素数11の直鎖状アルキル基)、1,1-(4,4'-ジヒドロキシジフェニル)トリデカン(R_1 は水素原子、 R_2 は炭素数12の直鎖状アルキル基)、2,2-(4,4'-ジヒドロキシジフェニル)テトラデカン(R_1 は炭素数1のアルキル基、 R_2 は炭素数12の直鎖状アルキル基)、1,1-(4,4'-ジヒドロキシジフェニル)テトラデカン(R_1 は水素原子、 R_2 は炭素数13の直鎖状アルキル基)、及び2,2-(4,4'-ジヒドロキシジフェニル)ペンタデカン(R_1 は炭素数1のアルキル基、 R_2 は炭素数13の直鎖状アルキル基)が挙げられ、これらは2種以上が混合されていてもよい。好ましくは、2,2-(4,4'-ジヒドロキシジフェニル)オクタン(R_1 は炭素数1のアルキル基、 R_2 は炭素数6の直鎖状アルキル基)、1,1-(4,4'-ジヒドロキシジフェニル)デカン(R_1 は水素原子、 R_2 は炭素数9の直鎖状アルキル基)が使用される。また、前記ポリスルホン樹脂を合成するための

ビス(4-ハロゲン化フェニル)スルホンとしては、ビス(4-クロロフェニル)プロパンが挙げられる。さらに、ビスフェノール化合物のハロゲン化物とビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンから合成することもできる。

【0010】前記ポリスルホン樹脂は、溶液重合法等の通常の方法で合成することができる。例えば、溶液重合法の場合、生成するポリスルホン樹脂が溶解する溶媒、例えば、ジメチルアセトアミド等にビスフェノール化合物及びビス(4-ハロゲン化フェニル)を溶解し、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム等の塩基存在下に130℃～180℃で10～12時間反応させて目的のポリスルホン樹脂を合成する。

【0011】本発明のポリスルホン樹脂は、接着剤に強靱性を付与する目的で、テトラヒドロフランを溶媒としたゲルパーミテーションクロマトグラフィーで測定した際の分子量が、ポリスチレン換算で2万以上30万以下が好ましい。2万以下では硬化物が脆くなくおそれがあり、30万以上では樹脂組成物の流動性が低下するため、電子部材の接続端子と回路基板の接続端子の接続を行った際、電子部品と回路基板間の接着剤樹脂による充填が困難になる。

【0012】本発明に用いられる三次元架橋性樹脂は、エポキシ樹脂、シアネートエステル樹脂、イミド系樹脂、アクリレート・メタクリレート・マレイミド化合物等が挙げられ、硬化剤とともに用いられる。エポキシ樹脂の場合、硬化剤として公知のイミダゾール系、ヒドラジド系、三フッ化ホウ素-アミン錯体、スルホニウム塩、アミンイミド、ポリアミンの塩、ジシアンジアミド等の硬化剤またはその混合物が用いられ、エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA、F、S、AD等から誘導されるビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック、クレゾールノボラックから誘導されるエポキシノボラック型樹脂、ナフタレン骨格を有するナフタレン系エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、グリシジルーテル型エポキシ樹脂、ビフェニル・脂環式等の1分子内に2個以上のグリシジル基を有する各種のエポキシ化合物、その他公知のエポキシ樹脂が単独あるいは混合して用いられ、これらのエポキシ樹脂には不純物イオンである、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、ハロゲンイオン、特に塩素イオンや加水分解性塩素等を300ppm以下に低減した高純度品を用いることがエレクトロマイグレーション防止や配線金属の腐食防止のために好ましい。

【0013】シアネートエステル樹脂としては、ビス(4-シアナトフェニル)エタン、2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-シアナトフェニル)メタン、2,2-ビス(4-シアナトフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、 α 、 α' -ビス(4-シア

7
 ナトフェニル) -m-ジイソプロピルベンゼン、フェノール付加ジシクロペンタジエン重合体のシアネートエステル化物等が挙げられ、そのプレポリマーなどが単独若しくは混合して用いられる。その中でも、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン及び2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-シアナトフェニル)等が硬化物の誘電特性が特に良好であるため好ましい。シアネートエステル樹脂の硬化剤として金属系反応触媒類が用いられ、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛等の金属触媒類が用いられ、具体的には、2-エチルヘキサ酸塩やナフテン酸塩等の有機金属塩化合物及びアセチルアセトン錯体などの有機金属錯体として用いられる。

【0014】金属系反応触媒の配合量は、シアネートエステル類化合物に対して1~3000ppmとすることが好ましく、1~1000ppmとすることがより好ましく、2~300ppmとすることがさらに好ましい。金属系反応触媒の配合量が1ppm未満では反応性及び硬化性が不十分となる傾向があり、3000ppmを超えると反応の制御が難しくなったり、硬化が速くなりすぎる傾向があるが制限するものではない。

【0015】本発明で用いる三次元架橋性樹脂のアクリレート・メタクリレート・マレイミド化合物等のラジカル重合性物質としては、ラジカルにより重合する官能基を有する物質である。ラジカル重合性物質はモノマー、オリゴマーいずれの状態でも用いることが可能であり、モノマーとオリゴマーを併用することも可能である。アクリレート(メタクリレート)の具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、イソブチルアクリレート、エチレンジグリコールジアクリレート、ジエチレンジグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、2-ヒドロキシ-1, 3-ジアクリロキシプロパン、2, 2-ビス[4-(アクリロキシメトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(アクリロキシボリエトキシ)フェニル]プロパン、ジシクロペンテニルアクリレート、トリシクロデカニルアクリレート、トリス(アクリロイロキシエチル)イソシアヌレート等が例示される。これらは単独または併用して用いることができ、必要によつては、ヒドロキノン、メチルエーテルヒドロキノン類などの重合禁止剤を適宜用いてもよい。また、ジシクロペンテニル基および/またはトリシクロデカニル基および/またはトリアジン環を有する場合は、耐熱性が向上するので好ましい。

【0016】マレイミド化合物としては、分子中にマレイミド基を少なくとも2個以上含有するもので、例えば、1-メチル-2, 4-ビスマレイミドベンゼン、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、N, N'-p-フェニレンビスマレイミド、N, N'-m-トルイ

レンビスマレイミド、N, N'-4, 4-ビフェニレンビスマレイミド、N, N'-4, 4-(3, 3'-ジメチルビフェニレン)ビスマレイミド、N, N'-4, 4-(3, 3'-ジメチルジフェニルメタン)ビスマレイミド、N, N'-4, 4-(3, 3'-ジエチルジフェニルメタン)ビスマレイミド、N, N'-4, 4-ジフェニルメタンビスマレイミド、N, N'-4, 4-ジフェニルプロパンビスマレイミド、N, N'-4, 4-ジフェニルエーテルビスマレイミド、N, N'-3, 3'-ジフェニルスルホンビスマレイミド、2, 2-ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-s-ブチル-4, 8-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)デカン、4, 4'-シクロヘキシリデン-ビス(1-(4-マレイミドフェノキシ)-2-シクロヘキシルベンゼン、2, 2-ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパンなどを挙げることができる。これらは単独でもまた組み合わせても使用できる。

【0017】アクリレート・メタクリレート・マレイミド化合物等のラジカル重合性物質の硬化剤として、熱または光によって遊離ラジカルを発生する硬化剤の混合物が使用される。具体的には、パーオキシエステル、ジアルキルパーオキシド、ハイドロパーオキシド、シリルパーオキシドから選定され、高反応性が得られるパーオキシエステルから選定されることがより好ましい。上記硬化剤は、適宜混合して用いることができる。

【0018】パーオキシエステルとしては、クミルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3, -テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシピバレート、1, 1, 3, 3, -テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(m-トルオイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシアセテート等が使用できる。ジアルキルパー

9
オキサイドとしては、 α 、 α' ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルクミルパーオキサイド等が使用できる。

【0019】ハイドロパーオキサイドとしては、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等が使用できるジアシルパーオキサイドとしては、イソブチルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、スクシニクパーオキサイド、ベンゾイルパーオキシトルエン、ベンゾイルパーオキサイド等が使用できる。パーオキシジカーボネートとしては、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシメトキシパーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシルパーオキシ)ジカーボネート、ジメトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチルパーオキシ)ジカーボネート等が使用できる。

【0020】パーオキシケタールとしては、1,1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-(t-ブチルパーオキシ)シクロデカン、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)デカン等が使用できる。シリルパーオキサイドとしてはt-ブチルトリメチルシリルパーオキサイド、ビス(t-ブチル)ジメチルシリルパーオキサイド、t-ブチルトリビニルシリルパーオキサイド、ビス(t-ブチル)ジビニルシリルパーオキサイド、トリス(t-ブチル)ビニルシリルパーオキサイド、t-ブチルトリアリルシリルパーオキサイド、ビス(t-ブチル)ジアリルシリルパーオキサイド、トリス(t-ブチル)アリルシリルパーオキサイド等が使用できる。

【0021】これらの遊離ラジカルを発生する硬化剤は単独または混合して使用することができ、分解促進剤、抑制剤等を混合して用いてもよい。また、前記した硬化剤をポリウレタン系、ポリエステル系の高分子物質等で被覆してマイクロカプセル化したものは、可使時間が延長されるために好ましい。

【0022】本発明の回路板に用いる接着剤は、前記ポリスルホン樹脂と前記三次元架橋性樹脂の配合比が重量部で1:99~99:1で使用することができ、好ましくは10:90~90:10である。本発明の回路板に用いる接着剤には硬化物の弾性率を低減する目的でアク

リルゴム等のゴム成分を配合することもできる。また、本発明の回路板に用いる接着剤にはフィルム形成性をより容易にするために、フェノキシ樹脂等の熱可塑性樹脂を配合することもできる。特に、フェノキシ樹脂は、エポキシ系樹脂をベース樹脂とした場合、エポキシ樹脂と構造が類似しているため、エポキシ樹脂との相溶性、接着性に優れる等の特徴を有するので好ましい。

【0023】接着剤をフィルム状に形成するには、三次元架橋性樹脂とその硬化剤、熱可塑性樹脂を含む接着剤を有機溶剤に溶解あるいは分散させて、ワニス化して、剥離性基材上に塗布し、硬化剤の活性温度以下で溶剤を除去することにより行われる。特に、三次元架橋性樹脂としてエポキシ樹脂と潜在性硬化剤、熱可塑性樹脂として前記一般式(1)で示されるポリスルホン樹脂を含む接着剤の組成物を有機溶剤に溶解あるいは分散により液状化して、剥離性基材上に塗布し、硬化剤の活性温度以下で溶剤を除去することにより行われる。この時用いる溶剤は、芳香族炭化水素系溶剤と酸素原子含有有機溶剤の混合溶剤が接着剤組成物の溶解性を向上させるため好ましい。

【0024】本発明の回路板に用いる接着剤には、チップの bumps や基板電極等の高さばらつきを吸収するために、異方導電性を積極的に付与する目的で導電粒子を分散することもできる。本発明において導電粒子は、例えばAu、Ni、Ag、Cuやはんだ等の金属の粒子またはこれらの金属表面に金やパラジウムなどの薄膜をめっきや蒸着によって形成した金属粒子であり、また、ポリスチレン等の高分子の球状の核材にNi、Cu、Au、はんだ等の導電層を設けた導電粒子を用いることができる。粒径は基板の電極の最小の間隔よりも小さいことが必要で、電極の高さばらつきがある場合、高さばらつきよりも大きいことが好ましく、かつ無機充填材の平均粒径より大きいことが好ましく、1~10 μ mが好ましい。また、接着剤に分散される導電粒子の量は、0.1~20体積%であり、好ましくは0.2~15体積%である。

【0025】本発明の回路板に用いる接着剤は、前記したように、各成分を有機溶剤に溶解あるいは分散させ、任意の方法で攪拌、混合することによって容易に製造することができ、さらに、剥離性基材上に塗布し、硬化剤の活性温度以下で溶剤を除去することによってフィルム形成を行うことができる。その際に、上記の配合組成物以外にも、通常のエポキシ樹脂系組成物の調整で用いられる添加剤を加えて差し支えない。フィルム状の接着剤の膜厚は、特に制限するものではないが、第一および第2の回路部材間のギャップに比べ、厚いほうが好ましく、一般にはギャップに対して5 μ m以上厚い膜厚が望ましい。

【0026】

【実施例】以下に、本発明を実施例に基づいて具体的に

説明する。

(実施例1) 一般式(1)で示されるポリスルホン樹脂を以下のようにして合成した。1, 1-(4, 4'-ジヒドロキシジフェニル)ウンデカン29.8gとビス(4-クロロフェニル)スルホン57.4gと炭酸カリウム34.5gをジメチルアセトアミド500ml中で窒素雰囲気下、攪拌しながらオイルバス温度180℃で還流した。12時間攪拌した後、アセトン3000ml中に滴下し、生成した沈殿物をろ取した。沈殿物をテトラヒドロフランに溶解し、不溶物をろ別した後、ろ液をメタノール3000mlに滴下した。生成した沈殿物をろ取してポリスルホン樹脂83gを得た。GPCでの測定の結果、ポリスチレン換算で $M_n = 46341$ 、 $M_w = 300000$ 、 $M_w/M_n = 6.58$ であった。

【0027】生成したポリスルホン樹脂をトルエンに溶解させ、シャーレに塗布し、トルエンを揮散させることによってキャストフィルムを作製した。キャストフィルムを2cm角に切断し、減圧下に100℃で乾燥させた後、重量を測定し、さらに、純水に24時間浸漬後、重量を測定して重量増加を算出することによって、ポリスルホン樹脂の吸水率を測定した。吸水率測定の結果、生成したポリスルホン樹脂の吸水率は0.12重量%であった。また、キャストフィルムを動的粘弾性測定装置を用いて弾性率を測定(昇温速度: 5℃/分、10Hz)し、 $\tan\delta$ のピーク値によって T_g を測定した結果、110℃であった。

【0028】生成したポリスルホン樹脂10gをトルエン30gに溶解し、25重量%溶液を得た。次いで、市販のマイクロカプセル型潜在性硬化剤を含有する液状エポキシ樹脂(ビスフェノールF型エポキシ樹脂、イミダゾール系硬化剤をビスフェノールF型エポキシ樹脂でカプセル化、エポキシ当量185)18.5gをこの溶液に加え、攪拌し、さらにポリスチレン系核体(直径: 5 μ m)の表面に、厚み0.2 μ mのニッケル層を設け、このニッケル層の外側に厚み0.04 μ mのAu層を形成した導電粒子を3容量%分散してフィルム塗工用ワニス溶液を得た。この溶液を剥離性基材としてセパレータ(シリコーン処理したポリエチレンテレフタレートフィルム、厚み40 μ m)にロールコートで塗布し、100℃、10分乾燥し厚み40 μ mの接着フィルムを作製した。接着フィルムを150℃で3時間硬化させ、硬化フィルムを動的粘弾性測定装置を用いて弾性率を測定(昇温速度5℃/分、10Hz)し、 $\tan\delta$ のピーク値によって T_g を測定した結果、 T_g は157℃であった。

【0029】作製した接着フィルムを用いて、金パンプ(面積: 80×80 μ m、スペース30 μ m、高さ: 15 μ m、パンプ数288)付きチップ(10×10mm、厚み: 0.5mm)とNi/AuめっきCu回路プリント基板(電極高さ: 20 μ m、厚み: 0.8mm)の接続を以下に示すように行った。セパレータ付接着フ

ィルムを12mm×12mmに形成し、Ni/AuめっきCu回路プリント基板にセパレータ反対面の接着フィルムを重ね、60℃、0.5MPaで仮接続工程を行った。仮接続工程後、セパレータを剥離した。チップのパンプとNi/AuめっきCu回路プリント基板の位置合わせを行った後、180℃、100g/パンプ、20秒の条件でチップ上方から加熱、加圧を行い、本接続を行って回路板を得た。

【0030】本接続後の回路板の接続抵抗は、1パンプあたり最高で5m Ω 、平均で1.5m Ω 、絶縁抵抗は10 $^8\Omega$ 以上であった。この回路板を同様にして多数個作製し、-55~125℃の熱衝撃試験試験を1000サイクル行い処理した。またPCT試験(121℃、2気圧)を200時間、260℃のはんだバス浸漬を10秒間行い前記と同様接続抵抗を測定した結果、1パンプあたり最高で5m Ω 、平均で1.5m Ω 、絶縁抵抗は10 $^8\Omega$ 以上の値に変化がなく良好な接続信頼性を示した。

【0031】(実施例2) 実施例1で得られたセパレータ付接着フィルムを室温で1カ月保存した後、実施例1と同様にしてチップと基板を接続し回路板を得た。接続後の回路板の接続抵抗は、1パンプあたり最高で7.5m Ω 、平均で1.7m Ω 、絶縁抵抗は10 $^8\Omega$ 以上であった。この回路板を同様にして多数個作製し、実施例1と同様に、-55~125℃の熱衝撃試験試験を1000サイクル行い処理した。またPCT試験(121℃、2気圧)を200時間、260℃のはんだバス浸漬を10秒間行い前記と同様接続抵抗を測定した結果、1パンプあたり最高で8m Ω 、平均で1.9m Ω 、絶縁抵抗は10 $^8\Omega$ 以上の値に変化がなく良好な接続信頼性を示した。

【0032】(比較例1) 実施例1と同様にビスフェノールS型エポキシ樹脂(エポキシ当量306)10g、マイクロカプセル型潜在性硬化剤を含有する液状エポキシ樹脂18.5g、トルエン30gを加え、ポリスチレン系核体(平均直径: 5 μ m)の表面にAu層を形成した導電粒子を3容量%分散して混合したが、ビスフェノールS型エポキシ樹脂が溶解せずフィルム塗工用ワニス溶液を得ることができなかった。

【0033】(比較例2) 比較例1と同様にして、ビスフェノールS型エポキシ樹脂10g、マイクロカプセル型潜在性硬化剤を含有する液状エポキシ樹脂18.5g、メチルエチルケトン30gを加え、ポリスチレン系核体(平均直径: 5 μ m)の表面にAu層を形成した導電粒子を3容量%分散して混合しフィルム塗工用ワニス溶液を得た。この溶液を実施例1と同様に、剥離性基材としてセパレータ(シリコーン処理したポリエチレンテレフタレートフィルム、厚み40 μ m)にロールコートで塗布し、100℃、10分乾燥し厚み40 μ mの接着フィルムを作製した。接着フィルムを150℃で3時間硬化させ、硬化フィルムを動的粘弾性測定装置を用いて

10

20

30

40

50

弾性率を測定し、 $\tan \delta$ のピーク値によって T_g を測定した結果、 T_g は 120°C であった。

【0034】作製した接着フィルムを用いて、実施例1と同様に、金バンプ(面積: $80 \times 80 \mu\text{m}$ 、スペース $30 \mu\text{m}$ 、高さ: $15 \mu\text{m}$ 、バンプ数288)付きチップ($10 \times 10 \text{mm}$ 、厚み: 0.5mm)とNi/AuめっきCu回路プリント基板(電極高さ: $20 \mu\text{m}$ 、厚み: 0.8mm)の接続を以下に示すように行った。セパレータ付接着フィルムを $12 \text{mm} \times 12 \text{mm}$ に形成し、Ni/AuめっきCu回路プリント基板にセパレータ反対面の接着フィルムを重ね、 60°C 、 0.5MPa で仮接続工程を行った。仮接続工程後、セパレータを剥離した。チップのバンプとNi/AuめっきCu回路プリント基板の位置合わせを行った後、 180°C 、 100g /バンプ、20秒の条件でチップ上方から加熱、加圧を行い、本接続を行って回路板を得た。

【0035】接続後の回路板の接続抵抗は、1バンプあたり最高で $6 \text{m}\Omega$ 、平均で $1.6 \text{m}\Omega$ 、絶縁抵抗は $10^8 \Omega$ 以上であった。この回路板を同様にして多数個作製し、 $-55 \sim 125^\circ\text{C}$ の熱衝撃試験試験を1000サイクル行い処理した。またPCT試験(121°C 、2気圧)を200時間、 260°C のはんだバス浸漬を10秒間行い前記と同様接続抵抗を測定した結果、いずれの場合でもチップと接着剤(PCT試験)、接着剤とプリント基板間(はんだ耐熱)で剥離が生じ導通不良を生じ

た。

【0036】(比較例3)比較例2で得られたセパレータ付接着フィルムを室温で1ヶ月間保存した後、実施例1と同様にチップと基板を接続し回路板を得ようとしたが、接着剤を保存中に接着フィルムの硬化が進み、流動性が不足して一部導通不良を生じた。

【0037】比較例3は、マイクロカプセル型潜在性硬化剤のカプセルがエポキシ樹脂の被膜であり、メチルエチルケトンに溶解したため保存安定性に劣る結果になったと思われる。一方、実施例1、2で使用した芳香族炭化水素系溶剤のトルエンはポリスルホン樹脂を溶解しフィルム化が可能で組成が均一となり、また、カプセルを溶解することが無いので室温で1カ月の保存の後においても実施例1と同様の接続特性を示し、保存安定性に優れ、熱衝撃試験、はんだ耐熱において示したように耐熱性に優れ、また、PCT試験において示したように吸湿性と耐熱性に優れた結果を示した。

【0038】

【発明の効果】本発明の回路板は、接着剤として、少なくとも三次元架橋性樹脂及び吸水率 $0.05 \sim 0.25$ 重量%かつガラス転移温度 $110^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$ の熱可塑性樹脂を含むことによって、耐湿特性及び耐熱性の良好な硬化物を得ることができ、結果として、接続信頼性や保存安定性を大幅に向上させることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	FI	テームト(参考)
C09J 181/06		C09J 181/06	5G301
201/00		201/00	
H01L 23/14		H05K 1/18	J
H05K 1/18		3/32	B
3/32		H01L 23/14	R

- (72)発明者 永井 朗
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社筑波開発研究所内
- (72)発明者 竹村 賢三
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社筑波開発研究所内

F ターム (参考) 4J004 AA11 AA13 AA17 AA19 AB05
EA02 EA05 FA05
4J030 BA09 BA42 BA48 BA49 BB46
BB52 BC04 BC08 BD21 BF03
BF13 BF17 BF19 BG03 BG30
4J040 EC061 EC062 EH021 EH022
EH031 EH032 EJ031 EJ032
FA141 FA142 FA151 FA152
FA161 FA162 FA191 FA192
GA22 JA09 JB08 JB10 KA03
KA16 KA32 LA02 LA07 LA08
NA20 PA30 PA33
5E319 AA03 AB05 BB12 BB13 BB16
BB20 GG20
5E336 AA04 CC32 CC55 EE07 EE08
GG30
5G301 DA10 DA29 DA42 DA57 DD03
DD08

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.